

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-247067

(43)Date of publication of application : 03.09.1992

(51)Int.Cl.

C07D207/335

C07D233/64

C07D277/28

C07D307/52

C07D403/06

G03C 7/42

(21)Application number : 03-012090

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.1991

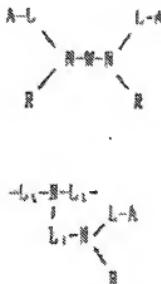
(72)Inventor : OKADA HISASHI
YAGIHARA MORIO

(54) AMINE COMPOUND HAVING HETEROCYCLIC GROUP

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a new amine compound useful as a sequestering agent, especially an oxidizing agent to be used in the field of silver halide sensitive material, e.g. a bleaching agent for sensitive material.

CONSTITUTION: The compound of formula I [A is imidazolyl, thiazolyl, furyl or pyrrolyl; R is H or A-L (L is alkylene); W is ≥2C alkylene, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ or group of formula II (L1 is ≥2C alkylene)]. The compound can be produced by hydrogenating an amine compound and an imidazole, thiazole, furyl or pyrrole having carbonyl group in a solvent such as water or alcohol in the presence of a catalyst (e.g. Pd supported on active carbon) at 0–100° C.



(51)Int.Cl. ⁵ C 07 D 207/335 233/64 277/28 307/52 403/06	識別記号 105	府内整理番号 7019-4C 7252-4C 7019-4C 7729-4C 8829-4C	F I	技術表示箇所
--	-------------	---	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数2(全11頁) 最終頁に続く

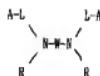
(21)出願番号 特願平3-12090	(71)出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日 平成3年(1991)2月1日	(72)発明者 岡田 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
	(72)発明者 八木原 盛夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
	(74)代理人 弁理士 内田 亘彦 (外7名)

(54)【発明の名称】複素環基を有するアミン化合物

(57)【要約】

【構成】下記一般式(1)で表される複素環基を有するアミン化合物一般式(1)

[化16]



式中、Aはイミダゾリル基、チアゾリル基、フリル基、又はピローリル基、R-は水素原子又はA-L-、Lはアルキレン基、Wは炭素数2以上のアルキレン基、-CH₂N(R)CH₂N(R)CH₂-又は式

[化17]



(式中L₁は炭素数2以上のアルキレン基を表わす)を表わす。

【効果】この化合物は金属イオン遮蔽剤、特にハロゲン

化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤として有用である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるアミン化合物。

〔化〕



式中、Aはイミダゾリル基、チアゾリル基、フリル基、又はピローリル基を表わす。R₁は水素原子又はA-L-を表わす。Lはアルキレン基を表わす。W₁は、炭素数2以上のアルキレン基、-CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂-又は

142

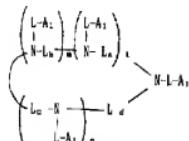
112



(式中、 L_1 は炭素数 2 以上のアルキレン基を表わす) を表わす。

【請求項2】 下記一般式(2)で表されるアミン化合物、一般式(2)

14-3



式中、A₁ はイミダゾリル基を表わす、L₁ はアルキレン基を表し、L_a、L_b、L_c 及び L_d はそれぞれ炭素数 2 以上のアルキレン基を表わす。l、m 及び n はそれぞれ 0、1 又は 2 を表わす。ただし、l + m + n は 1 以上である。

【発明の詳細な説明】

[00011]

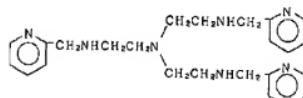
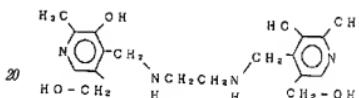
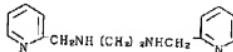
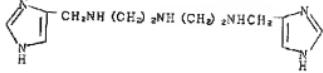
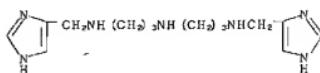
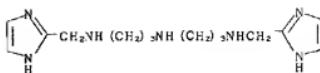
【産業上の利用分野】本発明は、金属イオン遮蔽剤として有用であり、特にハログン化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤の中間体として有用な新規なアミン化合物に関するもの。

[0002]

【従来の技術】従来、類似化合物として

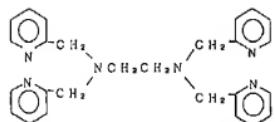
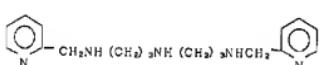
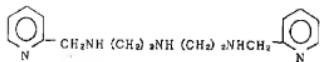
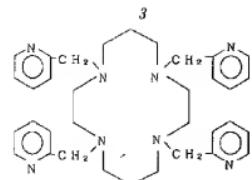
[0003]

[44]



[0004]

30 【化5】



【0005】で示されるアミン化合物が知られ、金属遮蔽剤として知られているが、これらのアミン化合物の金属キレート化合物は、経時での安定性が低く、特に高い安定性が要求される酸化剤としては使用することが困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属イオン遮蔽剤として有用であり、特にハログン化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤の中間体として有用で、且つ新規なアミン化合物の提供を課題とする。

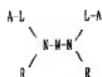
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の新規なアミン化合物は、下記一般式(1)、(2)で表される。

【0008】一般式(1)

【0009】

(化6)



【0010】式中、A₁はイミダゾリル基、チアゾリル基、フリル基、又はピローリル基を表わす。R₁は水素原子又はA₁-L₁-を表わす。L₁はアルキレン基を表わす。

【0011】Wは、炭素数2以上のアルキレン基、-CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂N(R)CH₂CH₂-又は式

【0012】
【化7】

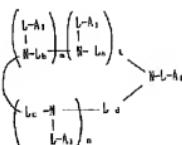


【0013】(式中、L₁は炭素数2以上のアルキレン基を表わす)を表す。

【0014】一般式(2)

【0015】

(化8)



【0016】式中、A₁はイミダゾリル基を表す、L₁はアルキレン基を表し、L_a、L_b、L_c及びL_dはそれぞれ炭素数2以上のアルキレン基を表わす。1、m及びnはそれぞれ0、1又は2を表す。ただし、1+m+nは1以上である。

【0017】以下、本発明のアミン化合物について詳細に説明する。

【0018】A、A₁で表されるイミダゾリル基としては、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、5-イミダゾリルなどが例示できる。

【0019】Aで表されるチアゾリル基としては2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリルなどが例示できる。又、フリル基としては2-フリル、3-フリル、4-フリル、5-フリルなどが例示できる。更にピローリル基としては、2-ピローリル、3-ピローリル、4-ピローリル、5-ピローリル等が例示できる。

【0020】A、A₁は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファ

モイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハログン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ホスホ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボニアミド基、スルホニアミド基、二トロ基などが挙げられる。

【0021】Lで表されるアルキレン基は直鎖状、分岐状又は環状であってもよく、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン等を例示できる。Lは置換基を有していてもよく、置換基としてはAの置換基と

5

して例示したものが挙げられる。又、一般式(1)、(2)においてL₁で表されるアルキレン基は同じでも異なっていてもよい。

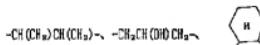
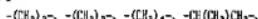
【0022】 L₁、L_a、L_b、L_c、L_d及びWとしての、炭素数2以上のアルキレン基は直鎖状、分岐状又は環状であってもよい。L₁、L_a、L_b、L_c、L_d及びWは置換基を有してもよく、置換基としてはAの置換基として例示したものが挙げられる。又、一般式(1)においてL₁で表されるアルキレン基は同じでも異なっていてもよい。

【0023】これらの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0024】 Wの具体例として例えば以下のものが挙げられる。

【0025】

【化9】



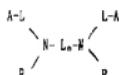
【0026】 L₁、L_a、L_b、L_c、L_d及びWのアルキレン基として好ましいのはエチレン基又はトリメチレン基である。

【0027】一般式(1)で表される化合物は好ましくは下記一般式(1a)、(1b)又は(1c)で表される。

【0028】一般式(1a)

【0029】

【化10】



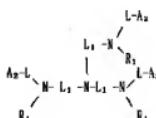
6

【0030】式中、A、L、Rは一般式(1)のそれと同義である。L₁は前述したWの炭素数2以上のアルキレン基と同義である。

【0031】一般式(1b)

【0032】

【化11】



10

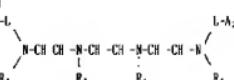
【0033】式中、L、L₁は一般式(1)のそれと同義である。A₂はイミダゾリル基を表す。R₁は一般式(1)のRと同義であり、好ましくは水素原子である。

【0034】一般式(1c)

【0035】

【化12】

20



【0036】式中、Lは一般式(1)のそれと同義である。A₂及びR₁は一般式(1b)のそれと同義であり、R₁は好ましくは水素原子である。

【0037】以下に、本発明の化合物例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0038】

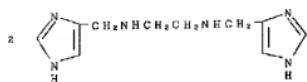
30

【化13】

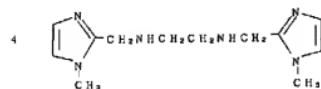
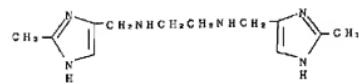
7



8

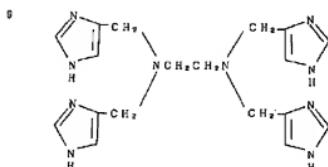
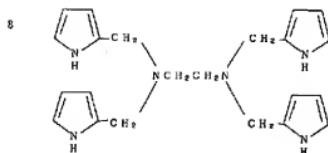
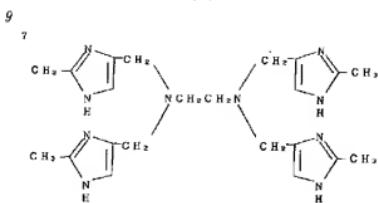


3



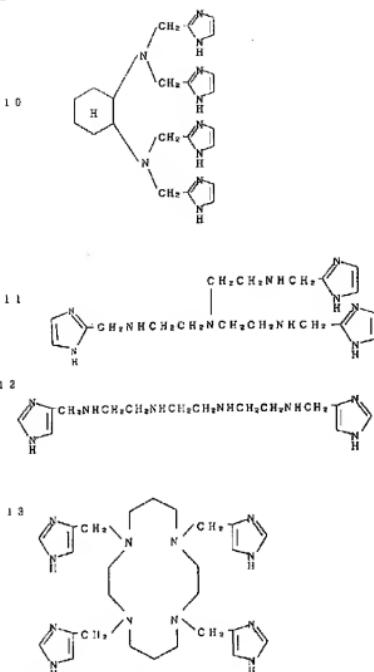
【0039】

30 【化14】



【0040】

【化15】



【0041】本発明のアミン化合物は、例えば下記に示す方法により合成できる。

【0042】即ち、カルボニル基を有するイミダゾール、チアゾール、フリル又はピロールとアミン化合物から水添反応により合成できる。本発明における上記反応は通常、溶媒中で行われる。溶媒としては反応に関与しない限り限定されないが、特に水、アルコール（メタノールなどの低級アルコール）等を用いると有利に進行する。水添反応に用いる触媒としては、活性炭担持したパラジウム、白金、コバルトの他、ラミニッケル等を用いることができる。

【0043】又、アミノ基を有するイミダゾール、チアゾール、フリル又はピロールのアミノ基のアルキル化によっても構成できる。

【0044】アルキル化に際しては、塩基存在下で行うことが好ましく、塩基としては、アルカリ又は三級アミン（トリエチルアミン等）が挙げられ、通常アルキル化剤に対して等モルへ10倍、好ましくは等モルへ4倍モル使用する。反応は通常、溶媒中で行い、溶媒は反応に関与しない限り限定されないが、特に水、アルコール（メタノールなどの低級アルコール）等を用いると有利

30 に進行する。

【0045】反応は通常、0℃～100℃で行うが、好ましくは0℃～60℃で行う。

【0046】

【作用及び発明の効果】本発明の上記一般式（1）、（2）で表されるアミン化合物は、例えば金属イオン遮蔽剤として写真処理液、キレート滴定用、又は医療用の分析試薬、医薬等への使用に有用であり、この金属キレート化合物は酸化剤、特にハログン化銀写真感光材料分野で使用される酸化剤、例えば感光材料用漂白剤として有用である。

【0047】次に、本発明を具体的に説明するため、実施例を挙げる。

【0048】

【実施例1】化合物1の合成

イミダゾール-2-カルボキシアルデヒド 1.0 g (0.104 mol) およびエチレンジアミン 2.98 g (0.0496 mol) をエタノール 100 ml に溶解させ、室温にて水添した (10% Pd-C 1.0 g Hz 2 atm)。触媒を濾別した後、溶媒を約半分まで減圧留去し、濃塗酸 5.2. 7 g を加えた。析出した固

13

14

体を濾取し、水／エタノール／アセトニトリルにて再結晶 *【0049】収率41%、融点255~257°C (分解)。

(0.0426mol) 得た。

*【0050】

元素分析値 C₁₀H₁₄N₂ · 4HClとして、

	H	C	N	C1
計算値(%)	: 5.51	32.81	22.95	38.73
実測値(%)	: 5.34	32.68	22.99	38.45
¹ HNMR (D ₂ O) δ ppm				
δ 3.24 (s 4H)				
δ 4.50 (s 4H)				
δ 7.52 (s 4H)				

【0051】

※塩・二水和物 17.1g (0.0425mol)を得た。

【実施例2】化合物2の合成

イミダゾール-4-カルボキシアルdehyド 1.9.3g
(0.20mol)、およびエチレンジアミン 6.0g
(0.10mol) をメタノール 4000ml に溶解さ

【0052】収率43%、融点248~249°C (分解)。

せ、実施例1と同様な方法により目的化合物2の四塩酸塩

元素分析値 C₁₀H₁₄N₂ · 4HCl · 2H₂Oとして、

	H	C	N	C1
計算値(%)	: 6.02	29.87	20.90	35.26
実測値(%)	: 6.02	29.96	21.02	35.18
¹ HNMR (D ₂ O) δ ppm				
δ 3.61 (s 4H)				
δ 4.59 (s 4H)				
δ 7.80 (s 2H)				
δ 8.85 (s 2H)				

【0054】

★せ、実施例1と同様な方法により目的化合物3の四塩酸塩 14.1g (0.0355mol)を得た。

2-メチル-4-ホルミルイミダゾール 23.1g
(0.210mol) とエチレンジアミン 6.0g *30* 解)。
(0.10mol) をメタノール 4000ml に溶解さ★

【0055】収率36%、融点244~246°C (分

解)。

【0056】

元素分析値 C₁₂H₁₆N₂ · 4HClとして、

	H	C	N	C1
計算値(%)	: 6.14	36.57	21.32	35.98
実測値(%)	: 6.05	36.36	21.19	35.78
¹ HNMR (D ₂ O) δ ppm				
δ 2.65 (s 6H)				
δ 3.54 (s 4H)				
δ 4.49 (s 4H)				
δ 7.58 (s 2H)				

【0057】

させ、実施例1と同様な方法により目的化合物4の四塩酸塩-水和物を 32.3g (0.0784mol) 得た。

1-メチル-2-ホルミルイミダゾール 22.0g
(0.20mol) とエチレンジアミン 5.80g
(0.0967mol) をメタノール 3000ml に溶解

【0058】収率81%、融点236~237°C。

【0059】

元素分析値 C₁₂H₁₆N₂ · 4HCl · H₂Oとして、

	H	C	N	C1
計算値(%)	: 6.36	34.97	20.39	34.40
実測値(%)	: 6.24	34.99	20.41	34.25
¹ HNMR (D ₂ O) δ ppm				

15

δ 3. 39	(s 4H)
δ 3. 94	(s 6H)
δ 4. 60	(s 4H)
δ 7. 55	(s 4H)

【0060】

【実施例5】化合物5の合成

チアゾール-2-カルボキシアルデヒド5. 30 g

(0. 0468 mol)

とエチレンジアミン1. 30 g

(0. 0216 mol)

をメタノール50 mlに溶解*

*せ、実施例1と同様な方法により目的化合物5の二塩酸

塩1. 20 g (3. 67 × 10⁻³ mol)を得た。

【0061】収率17%、融点209～211°C (分

解)。

【0062】

元素分析値 C₁₀H₁₄N₄ S₂ · 2HClとして、

H C N S Cl

計算値(%) : 4. 93 36. 70 17. 12 19. 59 21. 66

実測値(%) : 4. 91 36. 69 16. 92 19. 63 21. 65

¹HNMR (D₂ O) δ ppm

δ 3. 65 (s 4H)

δ 4. 75 (s 4H)

δ 7. 76 (d 2H)

δ 7. 94 (d 2H)

【0063】

【実施例6】化合物6の合成

フルフラール2. 02 g (2. 1 mol)とエチレンジア

ミン6. 01 g (1. 0 mol)をエタノール600 ml

1に溶解し、実施例1と同様な方法により目的化合物6※

※の二塩酸塩を96. 0 g (0. 327 mol)得た。

【0064】収率33%、融点180°C以上(分解)。

【0065】

元素分析値 C₁₈H₁₄N₄ O₂ · 2HClとして、

H C N Cl

計算値(%) : 6. 19 49. 16 9. 55 24. 18

実測値(%) : 6. 05 48. 92 9. 48 24. 17

¹HNMR (D₂ O) δ ppm

δ 3. 42 (s 4H)

δ 4. 38 (s 4H)

δ 6. 51 (m 2H)

δ 6. 68 (m 2H)

δ 7. 64 (m 2H)

【0066】

【実施例7】化合物7の合成

2-メチル-4-ホルミリミダゾール2. 3. 1 g

(0. 210 mol)

とエチレンジアミン3. 1 g

(0. 050 mol)

をメタノール300 mlに溶解★ 【0068】

★し、実施例2と同様な方法により目的化合物7の1/2

水和物を20. 7 g (0. 0465 mol)得た。

元素分析値 C₁₂H₁₂N₆ · 1/2H₂Oとして、

H C N

計算値(%) : 7. 47 59. 30 31. 43

実測値(%) : 7. 47 59. 40 31. 16

¹HNMR (D₂ O+HCl) δ ppm

δ 2. 35 (s 1H)

δ 3. 14 (s 4H)

δ 4. 02 (s 8H)

δ 7. 25 (s 4H)

【0069】

【実施例8】化合物8の合成

ピロール-2-カルボキシアルデヒド50 g (0. 52

6 mol)、エチレンジアミン7. 5 g (0. 125 m

17

18

o 1) をメタノール 500 ml に溶解させ、実施例 2 と同様な方法により目的化合物 8 を 8. 5 g (0. 022 mol) 得た。
 * 【0070】 収率 18%、融点 143~144°C。

元素分析値 C₂₂H₂₈N₆

H C N

計算値 (%) : 7. 50 70. 18 22. 32

実測値 (%) : 7. 57 70. 40 22. 15

¹HNMR (CD₃OD) δ ppm

δ 2. 50 (s 4H)

δ 3. 45 (s 8H)

δ 5. 92 (m 4H)

δ 6. 00 (m 4H)

δ 6. 66 (m 4H)

【0072】

【実施例 9】 化合物 9 の合成
 イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド 42. 3 g (0. 44 mol) とエチレンジアミン 6. 0 g (0. 10 mol) をメタノール (0. 10 mol) に溶解※

元素分析値 C₁₁H₁₄N₆ · 2H₂O として、

H C N

計算値 (%) : 6. 78 51. 91 33. 63

実測値 (%) : 6. 74 51. 93 33. 56

¹HNMR (D₂O) δ ppm

δ 2. 50 (s 4H)

δ 3. 57 (s 8H)

δ 6. 91 (s 4H)

δ 7. 68 (s 4H)

【0074】

【実施例 10】 化合物 11 の合成
 トリス(2-アミノエチル)アミン 6. 78 g (0. 030 mol) とイミダゾール-2-カルボキシアルデ

ヒド 14. 0 g (0. 153 mol) をメタノール 100 ml に溶解し、実施例 1 と同様な方法により目的化合物 11 の六塩酸塩・三水和物を 15. 3 g (0. 023 mol) 得た。

元素分析値 C₁₁H₂₀N₆ · 6HCl · 3H₂O として、

H C N Cl

計算値 (%) : 6. 42 32. 79 21. 24 32. 26

実測値 (%) : 6. 33 32. 58 21. 06 32. 22

¹HNMR (D₂O) δ ppm

δ 3. 02 (t 6H)

δ 3. 43 (t 6H)

δ 4. 75 (s 6H)

δ 7. 60 (s 6H)

【0077】

【実施例 11】 化合物 12 の合成
 イミダゾール-4-カルボキシアルデヒド 9. 3 g (0. 020 mol) とトリエチレンテトラミン 14. 6 g (0. 0998 mol) をメタノール 300 ml に溶かす。

元素分析値 C₁₁H₂₀N₆ · 6HCl · 2H₂O として、

H C N Cl

計算値 (%) : 6. 47 29. 96 19. 97 37. 90

実測値 (%) : 6. 31 29. 78 19. 86 38. 11

解し、実施例 1 と同様な方法により目的化合物 12 の六塩酸塩・二水和物を 23. 6 g (0. 0421 mol) 得た。

元素分析値 C₁₁H₂₀N₆ · 6HCl · 2H₂O として、

H C N Cl

計算値 (%) : 6. 31 29. 78 19. 86 38. 11

19

20

¹HNMR (D₂ O) δ ppm
 δ 3. 58 (s 4H)
 δ 3. 60 (s 8H)
 δ 4. 58 (s 4H)
 δ 7. 78 (s 2H)
 δ 8. 87 (s 2H)

[0080]

目的化合物13の八塩酸塩・三水和物を6.10g

(7.04×10⁻³mol) 得た。

[実施例12] 化合物13の合成
 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロトライデカン5.
 2 g (0.026mol) とイミダゾール-4-カルボ 10 (解)。

キシリルデヒド12. 0 (0.125mol) をメタノ [0082]
 ル150mlに溶解し、実施例1と同様の方法により

元素分析値 C₂₈H₄₀N₁₂ · 8HCl · 3H₂Oとして、

H	C	N	Cl
計算値(%) : 6. 28	36. 04	19. 40	32. 73
実測値(%) : 6. 41	36. 28	19. 67	32. 48

¹HNMR (D₂ O) δ ppm
 δ 2. 19 (t t 4H)
 δ 3. 10 (s 8H)
 δ 3. 27 (s 8H)
 δ 4. 32 (s 8H)
 δ 7. 71 (s 4H)
 δ 8. 85 (s 4H)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.¹

G 03 C 7/42

識別記号

序内整理番号

7915-2H

FI

技術表示箇所